

PAT-NO: JP407335254A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07335254 A

TITLE: NONAQUEOUS ELECTROLYTE LITHIUM SECONDARY BATTERY

PUBN-DATE: December 22, 1995

C14

INVENTOR- INFORMATION:

NAME  
YAMAMOTO, TAKETSUGU  
NAKANE, KENJI  
SATO, TOMOARI

① EC 1.321 g/m<sup>3</sup> x 20 m<sup>3</sup> = 26.42

ASSIGNEE- INFORMATION:

NAME  
SUMITOMO CHEM CO LTD COUNTRY  
N/A

② DMC 1.069 g/m<sup>3</sup> x 60 m<sup>3</sup> = 64.14

APPL-NO: JP06122401

② DEC 0.975 g/m<sup>3</sup> x 20 m<sup>3</sup> = 19.5

APPL-DATE: June 3, 1994

INT-CL (IPC): H01M010/40

110.06 g

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a lithium secondary battery excellent in capacity for large current discharging and low temperature discharging, without worsening charging/discharging efficiency at a room temperature, discharging capacity and volumetric energy density, in the lithium secondary battery using a material of graphite system in a negative electrode carbon material.

① EC wt%  $\frac{26.42}{110.06} = 24\%$

CONSTITUTION: A nonaqueous electrolyte lithium secondary battery, comprising a positive electrode with a lithium compound oxide containing at least one kind of transition metal serving as an active material, negative electrode with a carbon material mainly contained with graphite serving as an active material, electrolyte fusing at least LiPF<sub>6</sub> in an organic solvent as the electrolyte and a separator, is provided. This organic solvent contains ethylene carbonate, dimethyl carbonate and diethyl carbonate, and in this composition ratio, when represented x, y, z (unit volume %) respectively for ratio of ethylene carbonate, dimethyl carbonate and diethyl carbonate relating to a total sum of ethylene carbonate, dimethyl carbonate and diethyl carbonate, a relation is 0 < x < 25, 45 < y < 100, further 0 < z < y.

76%

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

① EC < 25%  
0 < x < 15

② DMC < 45%  
DEC 40%  
③ 0 < z < y

C14

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-335254

(43)公開日 平成7年(1995)12月22日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 01 M 10/40

A

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全6頁)

(21)出願番号 特願平6-122401

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(22)出願日 平成6年(1994)6月3日

(72)発明者 山本 武繼

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 中根 堅次

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 佐藤 朋有

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54)【発明の名称】 非水電解液リチウム二次電池

(57)【要約】

【目的】負極炭素材料に黒鉛系の材料をもちいたリチウム二次電池において、室温での充放電の効率、放電容量特性、体積エネルギー密度を損なうことなく、大電流放電および低温放電における容量特性に優れたりチウム二次電池を提供する。

【構成】遷移金属を少なくとも一種含むリチウム複合酸化物を活物質とした正極と、黒鉛を主として含む炭素材料を活物質とした負極と、電解質として少なくともLiPF<sub>6</sub>を有機溶媒に溶解した電解液と、セパレーターとを備えた非水電解液リチウム二次電池において、該有機溶媒がエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネートとを含み、その組成比率が、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネートの総和に対するエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートの割合をそれぞれx、y、z (単位体積%)と表したとき、0 < x ≤ 25、45 ≤ y < 100かつ0 < z < yであることを特徴とする非水電解液リチウム二次電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】遷移金属を少なくとも一種含むリチウム複合酸化物を活物質とした正極と、黒鉛を主として含む炭素材料を活物質とした負極と、電解質として少なくともLiPF<sub>6</sub>を有機溶媒に溶解した電解液と、セパレーターとを備えた非水電解液リチウム二次電池において、該有機溶媒がエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネートとを含み、その組成比率が、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネートの総和に対するエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートの割合をそれぞれx、y、z（単位体積%）と表したとき、0 < x ≤ 25、45 ≤ y < 100かつ0 < z < yであることを特徴とする非水電解液リチウム二次電池。

【請求項2】電解液中のLiPF<sub>6</sub>の濃度範囲が0.5～1.5モル／リットルであることを特徴とする請求項1記載の非水電解液リチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は非水電解液を用いるリチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>型構造を母体とする層状リチウム複合酸化物またはスピネル型構造を母体とする遷移金属酸化物を活物質とする正極と、リチウムをドープ・脱ドープできる炭素材料を活物質とする負極を用いたリチウム二次電池は、体積当たりと重量当たりのエネルギー密度が高く、小型化、軽量化が容易であり、かつ充放電サイクル性と安全性に優れているため、携帯電話や携帯式ビデオカメラなどポータブル電気機器用の二次電池または電気自動車用途の二次電池として大きな注目を浴びている。

【0003】しかし一方で、リチウム二次電池の大きな問題点として大電流放電特性の悪さが挙げられている。これはリチウム二次電池では用いている電池活物質の活性が高く、電解液用溶媒には高い耐酸化性および耐還元性が求められるため、一般に非水溶媒を使用しなければならないからである。すなわち、従来のマンガン電池やニッカド電池など電解液に水溶液を用いている水系電池と比較して、リチウム二次電池では、非水電解液を用いているため電解液の電導度は高々10mS/cm程度であり、これは水系電解液と比較して10分の1ないしは100分の1という低い値である。そのため非水電解液を用いるリチウム二次電池のオーム損は水系電解液を用いる電池と比較して格段に大きいという問題点があった。

【0004】一方で、さらに電池の容量特性を改善するために電池活物質自体の検討も行なわれており、特に負極の炭素材料の場合、単位重量あたりの充放電容量が大きく、充放電中の平均電位が低くエネルギー密度が大き

いという点で、黒鉛系材料が優れた材料であることが指摘されている。しかしながら、負極の炭素材料として黒鉛系材料を用いた場合、従来リチウム電池用非水電解液として用いられてきたプロピレンカーボネートは電池充電時に負極で分解するため、一般にエチレンカーボネートが用いられる。しかしながら、エチレンカーボネートを含む電解液を用いたリチウム二次電池の低温放電特性については必ずしも満足のゆく特性ではなく、さらに一層の特性向上が求められている。

【0005】このような事情から、電極との反応性が低いことと、電導度が比較的高いという理由により、リチウム電池の電解液として環状カーボネートと非環状カーボネートとの混合溶媒にリチウム塩を溶解させた電解液が提案された（特開平4-171674号公報）。

【0006】なかでもカーボネート系溶媒中、負極材料に黒鉛系炭素材料を用いた場合に初期および保存後の大電流放電特性のいずれにも優れ、かつ、サイクル特性にも優れた非水系電解液であり、さらに常温下大電流放電特性および低温放電特性のいずれにも優れるとして、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートの3成分の混合溶媒を含有し、エチレンカーボネートの含有量が30体積%～70体積%の範囲の電解液が提案された（特開平5-013088号公報）。

【0007】さらに、低温特性の向上を目的として、電解液のイオン導電率の向上した組成を持つ電解液が検討され、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの組成比率が体積比で1:1であり、かつジエチルカーボネートの組成比率が溶媒全体の10～33体積%である電解液が提案された（特開平5-283104号公報、この場合のエチレンカーボネートの含有量は33～45体積%に相当する。）

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来提案されていた組成の電解液を検討した結果、-20°Cでの電解液の電導度から期待される放電容量より低い放電容量しか得られず、さらに低温放電特性も充分でないことがわかった。本発明の目的は、負極炭素材料に黒鉛系の材料を用いたリチウム二次電池において、室温での充放電の効率、放電容量特性、体積エネルギー密度を損なうことなく、大電流放電および低温放電における容量特性に優れたリチウム二次電池を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】このような事情をみて、本発明者らが鋭意検討を行った結果、電解液の有機溶媒であるエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートの3成分が特定の組成範囲内にあるときに、前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明は、次に記す発明であ

る。

(1) 遷移金属を少なくとも一種含むリチウム複合酸化物を活物質とした正極と、黒鉛を主として含む炭素材料を活物質とした負極と、電解質として少なくとも  $\text{LiPF}_6$  を有機溶媒に溶解した電解液と、セパレーターとを備えた非水電解液リチウム二次電池において、該有機溶媒がエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネートとを含み、その組成比率が、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネートの総和に対するエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートの割合をそれぞれ  $x$ 、 $y$ 、 $z$  (単位体積%) と表したとき、 $0 < x \leq 25$ 、 $45 \leq y < 100$ かつ $0 < z < y$ であることを特徴とする非水電解液リチウム二次電池。

【0011】(2) 電解液中の  $\text{LiPF}_6$  の濃度範囲が 0.5~1.5 モル/リットルであることを特徴とする(1)記載の非水電解液リチウム二次電池。

【0012】次に、本発明を詳細に説明する。本発明の非水電解液リチウム二次電池は、遷移金属を少なくとも一種含むリチウム複合酸化物を活物質とした正極と、黒鉛を主として含む炭素材料を活物質とした負極と、電解質として少なくとも  $\text{LiPF}_6$  を有機溶媒に溶解した電解液と、セパレーターとを備える。本発明の非水電解液リチウム二次電池において、電解液に用いる溶媒は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネートとを含み、その組成比率が、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネートの総和に対するエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートの割合をそれぞれ  $x$ 、 $y$ 、 $z$  (単位体積%) と表したとき、 $0 < x \leq 25$ 、 $45 \leq y < 100$ かつ $0 < z < y$ であることを特徴とする。該割合は、好ましくは  $0 < x \leq 20$ 、 $50 \leq y < 100$ かつ $0 < z < y$ である。エチレンカーボネートの組成割合が、25体積%を越える組成をもつ電解液を用いると、低温での放電容量が大きくならないので好ましくない。

【0013】この原因については未だ明らかではないが、凝固点の高いエチレンカーボネートの含有量が大きいほど低温時には電解液の粘度が増加し、電池のように直流電流を流すときには放電時に電極近傍でのイオンの濃度不均一が生じやすく、濃度分極の影響が相対的に大きくなつたためと考えられる。非環状カーボネートであるジメチルカーボネートの組成割合が、45体積%未満では低温での放電容量および大電流放電時の放電容量が低下するので好ましくない。非環状カーボネートであるジエチルカーボネートの組成割合については、ジエチルカーボネートの割合と同等以上では特に大電流放電時の放電容量が低下するので好ましくない。

【0014】本発明の非水電解液リチウム二次電池における正極は、活物質として遷移金属を少なくとも一種含

むリチウム複合酸化物を用いる。具体的には該正極として、該リチウム複合酸化物の粉末、補助導電剤粉末、これら粉末同士を決着するためのバインダーなどを均一に混合した後、加圧成形するか、または溶媒等を用いてペースト化し集電体上に塗布乾燥後プレスするなどして、集電体シートに固着した構成のものが挙げられる。

【0015】該正極における、遷移金属を少なくとも一種含むリチウム複合酸化物としては、バナジウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル等の遷移金属を少なくとも一種含むリチウム複合酸化物が挙げられる。なかでも好ましくは、平均放電電位が高いという点で、コバルト、ニッケル等の遷移金属の  $\alpha-\text{NaFeO}_2$  型構造を母体とする層状リチウム複合酸化物、またはマンガン等の遷移金属のスピネル型構造を母体とするリチウム複合酸化物が挙げられる。なかでも好ましくはサイクル特性が優れているという点で、リチウム・ニッケル複合酸化物を主体とする層状リチウム複合酸化物が挙げられる。

【0016】該正極に用いる補助導電材粉末としては、導電効果があり、使用する非水電解液に対する耐性や、正極や負極での電気化学反応に対する耐性を有するものであればよく、例えば黒鉛粉末、カーボンブラック、コークス粉末、導電性高分子などが挙げられる。該補助導電材の量は、使用する活物質粉末 100重量部に対して 1~20重量部程度とすることが好ましい。

【0017】本発明の非水電解液リチウム二次電池における負極は、活物質として黒鉛を主として含む炭素材料を用いる。該炭素材料中の黒鉛の割合は、70重量%以上が好ましく、90重量%以上がさらに好ましい。黒鉛以外の炭素材料としては、カーボンブラック、コークスなどが挙げられる。本発明における負極として、具体的には黒鉛を主として含む炭素材料粉末と、さらにこれら粉末同士を結着するためのバインダーなどを均一に混合した後、加圧成形するか、または溶媒等を用いてペースト化し集電体上に塗布乾燥後プレスするなどして、集電体シートに固着した構成のものが挙げられる。

【0018】該黒鉛としては天然黒鉛や人造黒鉛が挙げられる。該黒鉛として、具体的には、X線回折における格子面間隔 ( $d_{002}$ ) が 3.37 Å 以下であり、真比重が 2.23 以上のものが好ましい。さらに好ましくは X 線回折における格子面間隔 ( $d_{002}$ ) が 3.36 Å 以下であり、真比重が 2.24 以上のものである。ここで格子面間隔 ( $d_{002}$ ) とは、X線として  $\text{CuK}\alpha$  線を用い、高純度シリコンを標準物質とする X 線回折法 (大谷杉郎、炭素纖維、733~742頁 (1986) 近代編集社) によって測定された値のことを意味する。

【0019】本発明において用いる黒鉛の灰分は、好ましくは 0.5 重量%以下、より好ましくは 0.1 重量%以下である。天然黒鉛の場合は産地によっても異なるが、含有する灰分が数重量%以上と大きいため、好ましくは 2500°C 以上、さらに好ましくは 2800°C 以上

の高温度で処理して、灰分を好ましくは0.5重量%以下、より好ましくは0.1重量%以下にしたもののがよい。ここで灰分はJIS M8812による値を意味する。

【0020】本発明において用いる人造黒鉛としては、例えば鱗片状黒鉛(SEC社製、商品名SGP5、SGP15、SGO5、SGX5; LONZA社製、商品名SFG6、SFG15、KS6、KS15)、球状黒鉛(大阪ガス社製、商品名MCMB6-28、MCMB20-28)、纖維状黒鉛(大阪ガス社製、商品名SG241、F500)などが例示できる。本発明において用いる黒鉛を主として含む炭素材料の粒度は特に制限されないが、平均粒径が1~50μm程度のものが好ましい。さらに好ましくは、2~20μmである。

【0021】前記の正極や負極に用いるバインダーとしては、結着効果があり、使用する非水電解液に対する耐性や、正極や負極での電気化学反応に対する耐性を有するものであればよく、例えばフッ素樹脂やポリエチレン、ポロプロピレンなどが挙げられる。該バインダーの量は、使用する活物質粉末100重量部に対して1~20重量部程度とすることが好ましい。

【0022】前記の正極や負極に用いる集電体としては、使用する非水電解液に対する耐性や、正極や負極での電気化学反応に対する耐性を有するものであればよく、例えば、ニッケル、チタン、ステンレス鋼、銅、アルミニウムなどが挙げられる。該集電体の厚みは、電池としての体積エネルギー密度が上がるという点で、強度の保つ限り薄いほど好ましく、5~100μm程度が好ましい。該正極の集電体としては、薄膜に加工しやすく、安価であるという点でアルミニウム箔が好ましい。該負極の集電体としては、リチウムと合金を作りにくく、かつ薄膜に加工しやすいと言う点で銅箔が好ましい。

【0023】本発明の非水電解液リチウム二次電池において、セパレーターとしては、両極の接触を防止し絶縁性を持ち、かつ非水電解液を保持し、リチウムイオンが透過できる機能を有し、使用する非水電解液に対する耐性や、正極や負極での電気化学反応に対する耐性を有するものであればよく、例えばフッ素系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレンなどオレフィン系樹脂、ナイロンなどの不織布、織布が例示できる。該セパレーターの厚みは電池としての体積エネルギー密度が上がり、内部抵抗が小さくなると言う点で機械的な強度が保たれる限り薄いほどよく、10~200μm程度が好ましい。

【0024】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

(1) 試験に供したリチウム二次電池の仕様

正極として、硝酸リチウムと炭酸ニッケルを混合し酸素

気流中において700°Cで15時間焼成して得られたニッケル酸リチウム粉末と、人造黒鉛粉末と、ポリフッ化ビニリデンを重量比で87:10:3とした混合粉末を、N-メチルピロリドン溶液に分散させてスラリーとし、アルミ箔上に塗布後真空乾燥し、プレスを行って作製したシート状電極を1.5cm×2.0cmの大きさに切り出したものを用いた。得られたニッケル酸リチウム粉末をX線回折測定を行ったところ、 $\alpha - \text{NaFeO}_2$ 型構造を有することが確認された。

【0025】負極として、3000°C処理で処理したマダガスカル産の鱗片状天然黒鉛粉末と、カーボンブラック(東海カーボン社製)と、ポリフッ化ビニリデン(吳羽化学社製)を重量比で86:4:1.0とした混合粉末をN-メチルピロリドン溶液に分散させてスラリーとし、銅箔上に塗布後乾燥し、プレスを行って作製したシート状電極を1.5cm×2cmの大きさに切り出したものを用いた。セパレーターとして、ポリプロピレン多孔質フィルム(ダイセル化学社製、商品名セルガード#2240)を用いた。

【0026】(1) 充放電試験

(1) 充電: 充電は常に20°Cで充電最大電圧V<sub>max</sub> = 4.1V、5mA、3時間の定電流定電圧充電を実施した。

(2) 室温放電試験: 20°Cにおいて、カットオフ電圧2.75V、1.5mAの定電流で放電試験を実施した。これは0.2C相当の放電条件に当たる。

(3) 低温放電試験: -20°Cにおいて、カットオフ電圧2.75V、1.5mAの定電流で放電試験を実施した。

(4) 大電流放電試験: 20°Cにおいて、カットオフ電圧2.75V、15mAの定電流で放電試験を実施した。これは2C相当の放電条件に当たる。

【0027】実施例1

電解液として、表1に示す組成のエチレンカーボネート(EC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)からなる混合溶媒を用い、電解質としてLiPF<sub>6</sub>を1モル/リットルとなるように調製したものを用いた。上記のようにして得られた正極、負極をセパレーターを介して対向させ、ステンレス製の容器に収納し、電池A1を作製した。得られた電池の放電容量は約7mA hであった。

【0028】作製した電池の電解液組成比と、放電容量とを表1にしめす。ただし表1中、室温放電容量とは、作製した電池の室温での上記(2)の室温放電試験での放電容量を正極活物質重量当たりに換算した放電容量であり、低温放電容量保持率とは、上記(3)の低温放電試験での放電容量の、上記(2)の室温放電試験での放電容量に対する割合であり、大電流放電容量保持率とは、上記(4)の大電流放電試験での放電容量の、上記(2)の室温放電試験での放電容量の割合である。

【0029】

\* \* 【表1】

電池	混合溶媒組成比 (体積%)	室温放電容量 (mA h/g)	低温放電容量 保持率(%)		大電流放電容量 保持率(%)	
			EC:DMC:DEC	0.2C	0.2C	1C
実施例1 A1	20:60:20	146		83	89	52
比較例1	R1 60:30:10	150	<10			
	R2 50:40:10	150	<10	79	41	
	R3 40:40:20	144	11	68	30	
	R4 40:50:10	137	10	65	29	
	R5 20:40:40	140	83	79	35	
	R6 30:30:40	143	59	68	31	
	R7 30:50:20	142	63	79	43	
	R8 30:60:10	141	67	77	44	
	R9 20:20:60	137	21	54	20	

本発明にかかる電池A1の20°Cおよび-20°Cでの放電量と電池電圧の関係を図1に示す。

## 【0030】比較例1

電解液として、表1に示す組成比を持つエチレンカーボネート(EC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)からなる混合溶媒を調製し、そのいずれも電解質としてLiPF<sub>6</sub>を1モル/リットルとなるように調製したものを用いた他は実施例1と同様にして電池R1～R9を作製した。充放電試験は実施例1と同様に行ない、作製した電池の電解液体積組成比と、放電容量とを表1にあわせて示す。比較電池R4の20°Cおよび-20°Cでの放電量と電池電圧の関係を図1に合わせて示す。

【0031】図1に示されるように、本発明電池A1と比較電池R4とは、ともに放電直後、電解液の抵抗成分による電圧降下が同程度見られる。これは、電池A1と電池R4に用いられている電解液の1kHzの交流測定による-20°Cでの電導度が同様であることから説明できる。しかし、放電中、本発明電池A1では室温と-20°Cでの放電曲線の傾きがほぼ変化しないのに対し、比※

※較電池R4では室温と-20°Cとでは放電曲線の傾きが異なり、比較電池R4の方が電位の降下が早いことがわかる。従来提案されていた組成の電解液を用いた場合、低温での放電時には、電解液の電導度から予想されるより、過電圧が大きくなっていることが示されている。

## 【0032】

【発明の効果】本発明の非水電解液リチウム二次電池は、室温での充放電の効率、放電容量特性、体積エネルギー密度を損なうことなく、大電流放電と低温放電における容量特性に優れている。本発明のリチウム二次電池は、一般にリチウム二次電池の使用温度下限である-20°Cの寒冷地においても大きな放電容量を維持し、さらには1C以上の大電流放電時にも放電容量の極端な低下がもたらさないため、野外などで使用する携帯電子機器または電気自動車等の輸送機器用途として工業的価値が大きい。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる電池A1と比較電池R4との、20°Cまたは-20°Cにおける放電量と電池電圧との関係を示す図。

【図1】

